




## Resin composition curable at low temperature

Patent Number: ☐ US4895910  
 Publication date: 1990-01-23  
 Inventor(s): ISOZAKI OSAMU (JP); NAKAI NOBORU (JP)  
 Applicant(s): KANSAI PAINT CO LTD (JP)  
 Requested Patent: ☐ DE3807571  
 Application Number: US19880161822 19880229  
 Priority Number(s): JP19870053662 19870309  
 IPC Classification: C08F24/00  
 EC Classification: C08F8/42, C09D155/00B  
 Equivalents: CA1296467, ☐ GB2202538, JP1858934C, JP5067649B, ☐ JP63221123, KR9305831

### Abstract

This invention provides a resin composition curable at a low temperature and characterized in that the composition comprises: (a) a copolymer prepared from a polysiloxane macromonomer and an epoxy-containing monomer both containing ethylenically unsaturated groups, the polysiloxane macromonomer being prepared by reacting 70 to 99.999 mole % of a compound (A) represented by the formula  (I) wherein R1 is an aliphatic hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms or phenyl, and R2, R3 and R4 are each alkoxy having 1 to 4 carbon atoms or hydroxyl with 30 to 0.001 mole % of a compound (B) represented by the formula  (II) wherein R5 is a hydrogen atom or methyl, R6, R7 and R8 are each hydroxyl, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms or an aliphatic hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, at least one of R6, R7 and R8 being hydroxyl or alkoxy, and n is an integer of 1 to 6, the polysiloxane macromonomer having per molecule at least two functional groups selected from hydroxyl and the alkoxy and being 400 to 100000 in number average molecular weight, the epoxy-containing monomer having at its terminal end the group  wherein (Z) forms an alicyclic group with the C-C bond, and (b) a 6-coordinate organoaluminum chelate compound and/or an 8-coordinate organozirconium chelate compound.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21	Aktenzeichen:	P 38 07 571.7-43
22	Anmeldetag:	8. 3. 88
43	Offenlegungstag:	22. 9. 88
45	Veröffentlichungstag der Patenterteilung:	26. 4. 90
45	Veröffentlichungstag des geänderten Patents:	10. 6. 98

Patentschrift nach Einspruchsverfahren geändert

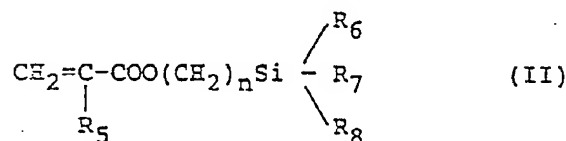
30	Unionspriorität: P 53662/87 09. 03. 87 JP	72	Erfinder: Isozaki, Osamu, Yokohama, Kanagawa, JP; Nakai, Noboru, Hiratsuka, Kanagawa, JP
73	Patentinhaber: Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP	56	Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE-PS 37 16 417 GB 9 84 827 EP 00 65 388 A1 EP 01 59 894 EP 00 65 388 JP 60-067 553 Derwent Ref. 85-131004/22;
74	Vertreter: Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München		

54 Bei niedrigen Temperaturen härtbare Siliconharzmasse

57 Bei niedrigen Temperaturen von bis zu 100°C härtbare Siliconharzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus (a) einem Vinylcopolymer, hergestellt aus einem Polysiloxan-Macromonomer, einem Epoxy-enthaltenden Vinylmonomer und gegebenenfalls anderen polymerisierbaren Vinylmonomeren, wobei das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt wurde durch Umsetzung von 70 bis 99 Mol-% einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel

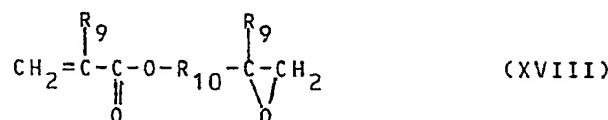


in welcher  $R_1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt und  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy stehen, mit 30 bis 1 Mol-% einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel

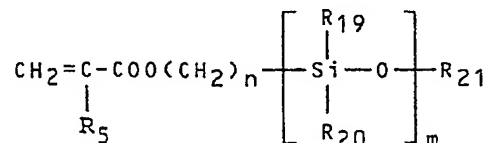


in welcher  $R_5$  ein Wasserstoffatom oder Methyl repräsentiert,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  Hydroxy oder Alkoxy ist, und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei das Polysiloxan-Macromonomer pro Molekül wenigstens zwei an Silicium gebundene funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy und Alkoxy, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 100 000 aufweist, und das Epoxy-enthaltende Vinylmonomer eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte polymerisierbare Bindung in Konjugation zu einer Carbonylgruppe aufweist, an welche ein Rest gebun-

trägt; wobei das Epoxy-enthaltende Vinylmonomere teilweise durch ein Vinylmonomeres ersetzt werden kann, das durch die Formel (XVIII)



dargestellt wird, in welcher  $R_9$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $R_{10}$  für eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; und (b) einer 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder einer 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung; und gegebenenfalls einem Epoxy-enthaltenden Harz oder einem Hydroxyl-enthaltenden Harz sowie organischen Lösungsmitteln besteht; mit der Maßgabe, daß das Polysiloxan-Macromonomer kein solches mit der folgenden Formel ist:



in welcher  $R_5$  und  $n$  wie oben definiert sind,  $R_{19}$  und  $R_{20}$  gleiche oder verschiedene Reste sind und jeweils Phenyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $R_{21}$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen repräsentiert und  $m$  eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Siliconharzmassen, die bei Temperaturen von bis zu 100°C härtbar sind.

Aus Gründen der Senkung von Energiekosten ist es äußerst erwünscht, Harzmassen zu entwickeln, die bei niedrigen Temperaturen gehärtet werden können.

Bisher sind als bei niedriger Temperatur härtbare Harzmassen hauptsächlich getrennt verpackte Harzmassen, wie z. B. Polyol/Isocyanat, Epoxy/Polyamin und ähnliche Zusammensetzungen verwendet worden. Diese Zwei-Paket-Harzmassen sind umständlich zu handhaben, da die Komponenten der Zusammensetzung getrennt in zwei Paketen aufbewahrt und kurz vor der Verwendung zusammengemischt werden. Außerdem sind die Harzmassen, die ein Isocyanat umfassen, stark toxisch, was ein großer Nachteil ist.

Andererseits sind auch Einzelpackungs-Harzzusammensetzungen bekannt, die bei niedriger Temperatur härtbar sind. Zum Beispiel beschreibt die JP-A-67 553/1985 eine Zusammensetzung, die eine Aluminium-Chelatverbindung und ein Vinylpolymer, das als Monomerkomponente ein Alkoxysilan, wie z. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, enthält, umfaßt. Bei dieser Zusammensetzung dient die von der Hydrolyse der Alkoxysilangruppen herrührende Silanolgruppe hauptsächlich als funktionelle Vernetzungsgruppe, so daß die Notwendigkeit besteht, eine große Wassermenge für die Hydrolyse der Alkoxysilangruppe einzusetzen, falls man ein gehärtetes Produkt mit ausreichender Härte zu erhalten wünscht. Folglich entsteht durch die Hydrolyse eine große Menge an Alkohol usw. als Nebenprodukt, was beim gehärteten Produkt zu einer rauen Oberfläche und demgemäß zu einer verschlechterten Oberflächenglätte führt. Wenn die Harzmasse nur mit dem in der Luft befindlichen Wasser gehärtet werden soll, benötigt sie weiterhin eine lange Härtingszeit und es ist schwierig, die vollständige Härtung im Inneren der Harzmasse zu erreichen, da die Härtung von der Oberfläche her fortschreitet, was zu einer geringeren Härte führt. Ein weiteres Problem tritt dann dadurch auf, daß das gehärtete Produkt leicht schrumpft und eine schlechte Oberflächenglätte aufweist.

Es sind auch polymerisierbare ungesättigte Harzmassen vom Einzelpackungs-Typ bekannt, die mit der aktiven Energie von ultravioletten Strahlen, Elektronenstrahlen u. dgl. gehärtet werden. Diese Zusammensetzungen weisen den Nachteil auf, daß man dazu eine Bestrahlungsvorrichtung benötigt.

In der JP 60-0 67 553 (Derwent Referat 85-131004/22) werden härtbare (Beschichtungs-)Zusammensetzungen beschrieben, die mindestens 3 Gew.-% eines näher definierten Alkoxyacrylsilans sowie eine Aluminiumchelatverbindung enthalten und die u. a. eine verbesserte Härbarkeit und Lagerstabilität aufweisen.

Die EP-A-65 398 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen, die als zwingende Komponenten ein Vinylpolymeres mit u. a. Alkoxysilangruppierung sowie Kieselsäureteilchen in einem bestimmten Größenbereich umfassen. Weiter können diese Zusammensetzungen einen Härtungskatalysator und verschiedene Arten von Harzen enthalten. Als Vorteile dieser Zusammensetzungen werden genannt verbesserte Oberflächenhärte, Abriebfestigkeit, Flexibilität, Anfärbbarkeit und Haltbarkeit.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Einzelpackungs-Harzmasse zur Verfügung zu stellen, die sich leicht durch Vernetzung bei niedriger Temperatur härten läßt, wenn man sie in Luft stehen läßt, und die einfach zu handhaben ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Harzmasse, die mit geringeren Mengen an Nebenprodukten unter Erhalt eines gehärteten Produkts mit zufriedenstellenden Eigenschaften gehärtet werden kann.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Harzmasse, die sich im allgemeinen einheitlich, d. h. mit einem verminderten Unterschied zwischen der Oberfläche und dem Inneren, härten läßt und ein gehärtetes Produkt mit ausreichender Härte und dennoch praktisch frei von Schrumpfung ergibt.

Diese und andere Ziele und Merkmale der Erfindungen werden sich aus der folgenden Beschreibung ergeben.

Die vorliegende Erfindung wird durch die Ansprüche definiert.

(Im folgenden wird das Epoxy-enthaltende Vinylmonomer als "alicyclisches Epoxy-enthaltendes Vinylmonomer" bezeichnet).

Während das Vinylcopolymer als die Harzkomponente der vorliegenden Harzmassen dient, wirken die vom Polysiloxan-Macromonomer, das als eine der Monomerkomponenten eingesetzt wird, herrührende Silanolgruppe und die Epoxygruppe, die sich von dem alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomer, das als andere Monomerkomponente dient, ableitet, als die funktionellen Haupt-Vernetzungsgruppen. Weiterhin bildet, wenn das Macromonomer Alkoxygruppen aufweist, die Alkoxygruppe Silanol, wenn sie mit dem Wasser in der Luft hydrolysiert wird. Die Silanolgruppe dient dann als funktionelle Vernetzungsgruppe.

In der vorliegenden Harzmasse, die solche funktionelle Vernetzungsgruppen aufweist, verdampft das Chelatisierungsmittel aus der Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der Zirkon-Chelatverbindung, die als Vernetzungsmittel dient, wodurch die vernetzende Härtung bei niedriger Temperatur eingeleitet wird. Wahrscheinlich treten dabei die folgenden verschiedenen Härtungsreaktionen auf:

(A) Kondensation zwischen den Silanolgruppen.

(B) Kondensation von Silanolgruppen mit aus Epoxygruppen hergestellten Hydroxygruppen.

(C) Addition von Silanolgruppen an Epoxygruppen.

(D) Addition von Hydroxygruppen an Epoxygruppen.

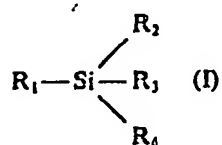
(E) Ionische Polymerisation von Epoxygruppen.

Folglich erlauben niedrige Temperaturen von Raumtemperatur bis zu ungefähr 100°C die leichte vernetzende Härtung, wobei auch verschiedene Härtungsreaktionen nahezu zur selben Zeit bewirkt werden, so daß die Zusammensetzung mit einem verminderten Unterschied im Härtingsgrad zwischen Oberfläche und Innerem gehärtet werden kann. Das gehärtete Produkt zeigt deshalb ausreichende Härte und hohe Oberflächenglätte, fast ohne Schrumpfung. Wenn das Macromonomer frei von Hydroxylgruppen ist, treten Härtungsreaktionen, an denen Silanolgruppen beteiligt sind, im Inneren

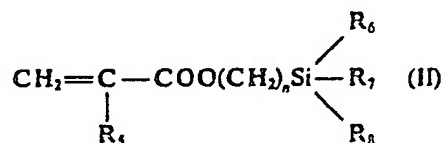
der Harzmasse nicht leicht auf, während Härtingsreaktionen, an denen Epoxygruppen beteiligt sind, unter effektiver Härtung des inneren Teils auftr.

Da die Harzkomponente im allgemeinen eine Alkoxygruppen oder nur eine relativ geringe Menge an Alkoxygruppen enthält, liefern die Härtingsreaktionen verminderte Mengen an Nebenprodukten, mit dem Ergebnis, daß das gehärtete Produkt zufriedenstellende Eigenschaften bezüglich Biegefestigkeit, Bindefestigkeit, usw. zeigt. Da die Verdampfung des Chelatisierungsmittels die Härtung der vorliegenden Harzmasse einleitet, kann die Harzmasse für längere Zeit mit guter Stabilität in einem verschlossenen Behälter aufbewahrt werden.

Die vorliegenden Harzmasse enthält als Harzkomponente ein Vinylcopolymeres, das als Monomerkomponente ein Polysiloxan-Macromonomer umfaßt. Dieses Macromonomere zeigt ein Hauptgerüst aus Siloxanbindungen, wobei aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen, Phenyl-, Hydroxyl-, Alkoxygruppen, polymerisierbare ungesättigte Bindungen usw. direkt oder indirekt an das Si der Siloxanbindung gebunden sind. Das Macromonomer kann erhalten werden durch Umsetzung einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel



in welcher R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> wie unten definiert sind, mit einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel



in welcher R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und n wie unten definiert sind.

In der obigen Formel (I), die die Verbindung (A) darstellt, ist R<sub>1</sub> eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> sind jeweils Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> können alle gleich oder unterschiedlich sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein.

In der Verbindung (A) sind Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen geradkettige oder verzweigte Gruppen wie z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und dgl. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl und dgl., d. h. geradkettige oder verzweigte Gruppen.

Methyl und Phenyl sind besonders bevorzugt als R<sub>1</sub> in der Verbindung (A). Bevorzugt als R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und Hydroxy. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (A) sind Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol, Methyltrisilanol und dgl., von denen Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.

In der obigen Verbindung (B) steht R<sub>5</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> repräsentieren jeweils Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, n ist eine ganze Zahl von 1 bis 6. R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> können alle gleich oder verschieden sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein. Jedoch ist wenigstens eine dieser Gruppen Hydroxy oder Alkoxy.

In der Verbindung (B) sind Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen diejenigen, die für die Verbindung (A) angeführt wurden. Methoxy, Ethoxy und Hydroxygruppen sind besonders bevorzugt als R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> und n liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (B) sind

γ-Acryloxyethyltriethoxysilan,  
γ-Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
γ-Methacryloxypropyltriethoxysilan,  
γ-Acryloxypropyltrimethoxysilan,  
γ-Methacryloxybutyltriethoxysilan,  
γ-Acryloxypropyltrisilanol und dgl.

Besonders bevorzugt unter diesen Beispielen sind

γ-Acryloxyethyltriethoxysilan,  
γ-Methacryloxyethyltriethoxysilan,  
γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
γ-Methacryloxypropyltriethoxysilan und  
γ-Acryloxypropyltrisilanol.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt werden durch Umsetzung der Verbindung (A) mit der Verbindung (B). Die Mengen der 2 Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge derselben, liegt bei 70 bis 99 Mol-% der Verbindung (A) und bei 30 bis 1 Mol-% der Verbindung (B). Falls die Menge an Verbindung (A) weniger als 70 Mol-% beträgt, tendiert die Mischung dazu, während der Copolymerisationsreaktion zu gelieren, während, wenn diese Menge größer als 99,999 Mol-% ist, die Menge an uncopolymerisiertem Polysiloxan zunimmt und so die Harzlös-

sung trübe und deshalb wenig erwünscht macht.

Die Reaktion zwischen den Verbindungen (A) und (B) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in den Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxygruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxygruppen der Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu der Dehydratisierungsreaktion eine dealkolisierende Kondensation.

Obwohl die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt werden kann, ist es wünschenswert, die Reaktion in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Verbindungen (A) und (B) löslich sind, durchzuführen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Heptan, Toluol, Xylol, Octan und Mineralgeist (mineral spirit), Esterlösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcellosolveacetat und Butylcarbitolacetat, Ketonlösungsmittel, wie z. B. Methylethylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon, alkoholische Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol und Isobutanol, Etherlösungsmittel, wie z. B. n-Butylether, Dioxan, Ethylenglycolmonomethylether und Ethylenglycolmonomethylether, und dgl. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Wenn die Verbindung (A) und (B) in Form einer Lösung verwendet werden, beträgt die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen in der Lösung geeigneterweise wenigstens 5 Gew.-%.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen (A) und (B) in geeigneter Weise bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 180°C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120°C, umgesetzt. Die Umsetzungsdauer beträgt geeigneterweise gewöhnlich ungefähr 1 bis ungefähr 40 Stunden.

Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Abwesenheit eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden, der die Polymerisationsreaktion aufgrund von ungesättigten Bindungen in der Verbindung (B) effektiv verhindert. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und ähnliche Chinonverbindungen.

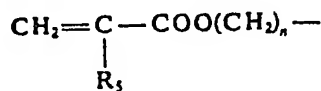
Wenn R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> in den Verbindungen (A) und (B) alle für Hydroxy stehen, ist es wünschenswert, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel unter Erhitzen und Rühren zwecks dehydratisierender Kondensation durchzuführen.

Wenn weiterhin wenigstens eine der Verbindungen (A) und (B) an Si gebundene Alkoxygruppen aufweist, ist es bevorzugt, vor der Kondensation eine Hydrolyse durchzuführen. Die Durchführung der Hydrolyse wird erforderlich, wenn alle Gruppen R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> Alkoxygruppen sind. Die Hydrolysereaktion und die Kondensationsreaktion können kontinuierlich in Anwesenheit von Wasser und einem Katalysator unter Erhitzen und Rühren durchgeführt werden. Die Wassermenge, die für diese Reaktionen verwendet wird, liegt, obwohl sie nicht besonders begrenzt ist, vorzugsweise bei wenigstens ungefähr 0,1 Mol Alkoxy. Bei Anwesenheit von weniger als 0,1 Mol Wasser tendieren die beiden Verbindungen dazu, weniger reaktiv zu werden. Besonders bevorzugt wird die Verwendung eines großen Wasserüberschusses. In dem Falle, in dem die Kondensationsreaktion einen Alkohol liefert, der in Wasser schwer löslich ist, dient die Verwendung einer Kombination aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel dazu, das Reaktionsmittel einheitlich zu machen. Bevorzugt für die Verwendung als wasserlösliches organisches Lösungsmittel sind die oben erwähnten alkoholischen, Ester-, Ether- und Ketonlösungsmittel. Saure oder alkalische Katalysatoren können als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und dgl.

Beispiele für geeignete alkalische Katalysatoren sind Natriumhydroxid, Triethylamin, Ammoniak und dgl. Es ist vorteilhaft, den Katalysator in einer Menge von ungefähr 0,0001 bis ungefähr 5 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen (A) und (B), einzusetzen.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Polysiloxan-Macromonomer weist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 100 000, vorzugsweise ungefähr 1000 bis ungefähr 20 000, auf. Falls dieser Wert unter ungefähr 400 liegt, tendiert das Copolymerisationsreaktionssystem zur Gelierung, während, wenn dieser Wert ungefähr 100 000 überschreitet, es wahrscheinlich ist, daß er zu verschlechterter Kompatibilität führt und deshalb unerwünscht ist.

Das durch die Reaktion der Verbindungen (A) und (B) in der vorliegenden Erfindung hergestellte Hauptgerüst des Polysiloxan-Macromonomeren umfaßt eine Siloxanbindung. Das Hauptgerüst hat eine vorwiegend lineare Struktur, Leiterstruktur oder eine Struktur, die eine Kombination dieser Strukturen darstellt. Unter dem Gesichtspunkt der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Wärme und Licht ist es bevorzugt, ein Macromonomer mit einer Leiterstruktur oder ein Macromonomer mit einer Kombinationsstruktur mit einem größeren Anteil an Leiterstruktur zu verwenden. Die Struktur des Macromonomeren kann selektiv nach Wunsch bestimmt werden gemäß dem Verhältnis zwischen der Verbindung (A) und der Verbindung (B), der Mengen an Wasser und Säurekatalysator, usw. Das Polysiloxan-Macromonomere hat eine Struktur, in welcher das Si der Siloxanbindung daran gebundene Gruppen aufweist, wie z. B. R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> bis R<sub>8</sub>, eine Gruppe der Formel



und dgl.

In den Macromonomeren sind wenigstens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül an das Si gebunden, wobei diese Gruppe aus Hydroxy und Alkoxy ausgewählt sind. Diese Gruppen bilden eine Silanolgruppe oder Alkoxysilangruppe.

Es wird weiter bevorzugt, daß das Polysiloxan-Macromonomere durchschnittlich 0,9 bis 1,9 vorzugsweise 0,9 bis 1,4, und insbesondere 0,9 bis 1,2, polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweist. Wenn eine sehr kleine Zahl an polymerisierbaren ungesättigten Bindungen anwesend ist, tendiert das Copolymerisationsreaktionsprodukt dazu, trübe zu werden, während bei einem Überschuß an solchen Bindungen das Macromonomere wahrscheinlich während der Reaktion geliert und deshalb unerwünscht ist.

Die Zahl der ungesättigten Bindungen im Macromonomeren kann durch das folgende Verfahren bestimmt werden:

(1) Verschiedene Polysiloxan-Macromonomere werden durch Umsetzung der Verbindung (A) mit der Verbindung (B) in in geeigneter Weise variierenden Verhältnissen hergestellt.

(2) Ein nicht-funktionelles Vinylmonomeres mit nur einem polymerisierbaren ungesättigten Bindungsteil als mit den obigen Macromonomeren reaktiver Teil wird mit den Macromonomeren in variierenden Verhältnissen unter Erhalt verschiedener Vinylcopolymerer umgesetzt. Beispiele für nicht-funktionelle Vinylmonomere, die verwendet werden können, sind Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, ein Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem einwertigen Alkohol, und dgl.

(3) Die Molekulargewichtsverteilungen der resultierenden Vinylcopolymeren werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

(4) Wenn die unter Verwendung des Macromonomeren und des nicht-funktionellen Vinylmonomeren in variierenden Verhältnissen erhaltenen Copolymeren ungefähr das gleiche Spitzenmolekulargewicht (Molekulargewicht für den höchsten Gehalt) aufweisen und Verteilungskurven mit einem einzelnen Peak, frei von Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht (Macromonomere ohne ungesättigte Bindung) oder Komponenten mit hohem Molekulargewicht (Copolymere von Macromonomeren mit wenigstens zwei ungesättigten Bindungen), kann man davon ausgehen, daß das eingesetzte Macromonomere durchschnittlich eine polymerisierbare ungesättigte Bindung pro Molekül besessen hat.

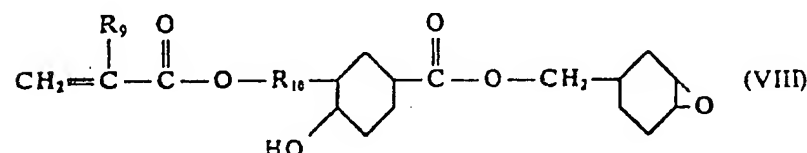
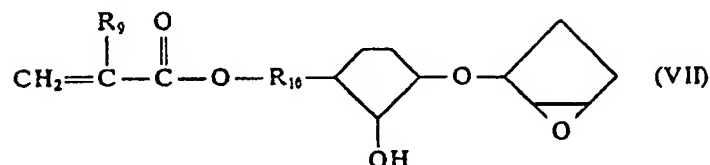
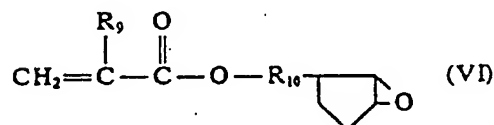
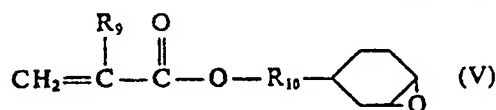
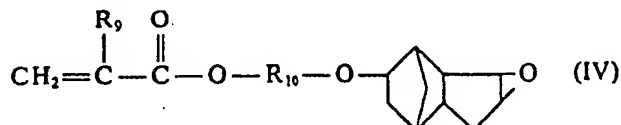
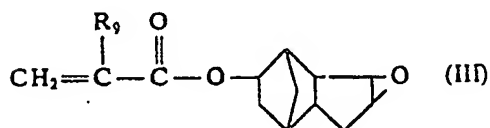
(5) Die durchschnittliche Zahl von polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in den anderen Macromonomeren kann ermittelt werden durch

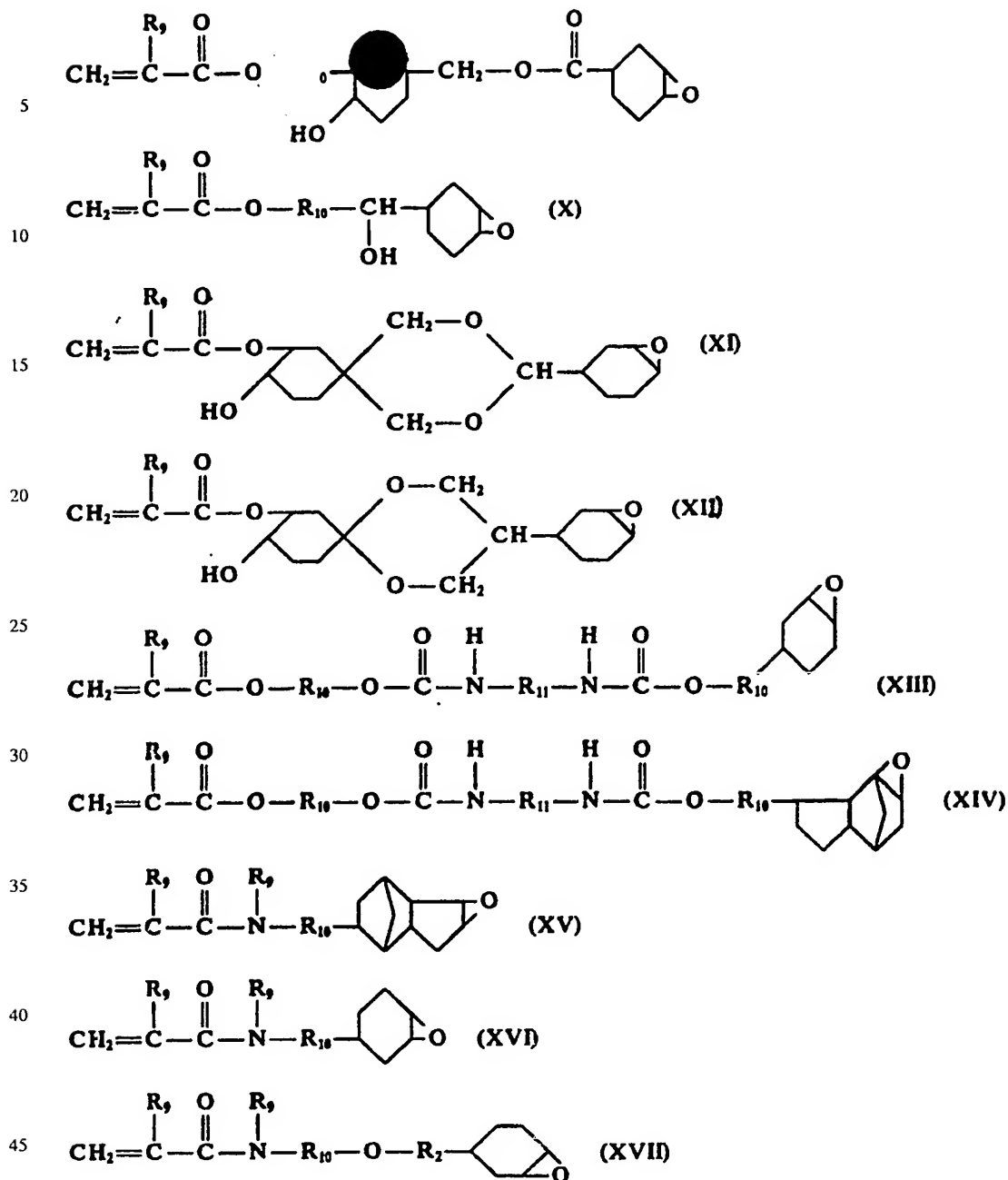
$$\frac{[B]/[A]}{[B_1]/[A_1]}$$

worin [A] die verwendete Molzahl der Verbindungen (A), [B] die verwendete Molzahl der Verbindung (B) und [A<sub>1</sub>] und [B<sub>1</sub>] die Molzahlen der Verbindung (A) bzw. der Verbindung (B) darstellen, die eingesetzt wurden, um das Macromonomere mit durchschnittlich einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung zu liefern.

Wenn z. B. angenommen wird, daß das Molverhältnis von Verbindung (B) zu Verbindung (A) = 1/20 ein Macromonomeres mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung liefert, dann gibt das molare Verhältnis der Verbindung (B) zur Verbindung (A) von 0,9 : 20 ein Macromonomeres mit durchschnittlich 0,9 polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

Die andere Monomerkomponente des Vinylcopolymeren, das erfindungsgemäß eingesetzt werden soll, d. h. das Epoxy-enhaltende Vinylmonomere (alicyclisches Epoxy-enhaltendes Vinylmonomeres) weist eine α,β-ungesättigte polymerisierbare Bindung in Konjugation zu einer Carbonylgruppe auf, an welche ein Rest gebunden ist, der eine endständige alicyclische Epoxygruppe trägt. Beispiele für bevorzugte alicyclische Epoxy-enhaltende Vinylmonomere sind die durch die folgenden Formeln (III) bis (XVII) dargestellt.

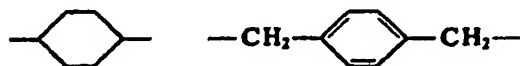




In den obigen Formeln steht  $\text{R}_9$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $\text{R}_{10}$  ist eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_{11}$  ist eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Die alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren, die durch die Formeln (III) bis (XVII) dargestellt werden, sind im Hinblick auf ihre Härbarkeit bevorzugt.

Beispiele für zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{R}_{10}$  mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen und dgl. Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen  $\text{R}_{11}$  mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Polymethylen, Phenylen,



und dgl.

Die Harzkomponente der vorliegenden Harzmassen ist ein Vinylcopolymeres, das als seine Monomerkomponenten Polysiloxan-Macromonomere und das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere umfaßt. Gegebenenfalls kann das Copolymer ein solches sein, das noch andere polymerisierbare Vinylmonomere als weitere Monomerkomponenten zusätzlich zu den obigen Monomerkomponenten umfaßt.

Solche andere polymerisierbare Vinylmonomere können ausgewählt werden aus einer großen Vielfalt von Monomeren gemäß den gewünschten Eigenschaften. Typische Beispiele für solche Vinylmonomere sind die folgenden:



(a) Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure

C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat und Laurylmethacrylat; C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Methoxybutylacrylat, Methoxybutylmethacrylat, Methoxyethylacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Ethoxybutylacrylat und Ethoxybutylmethacrylat; C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Allylacrylat und Allylmethacrylat; C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; und C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyloxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Allyloxyethylacrylat und Allyloxyethylmethacrylat.

(b) Vinylaromatische Verbindungen

Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und p-Chlorstyrol.

(c) Polyolefinische Verbindungen

Butadien, Isopren und Chloropren.

(d) Andere Verbindungen

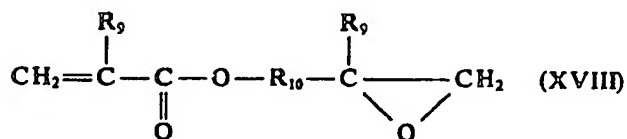
Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Vinylacetat, Veova-Monomer (Produkt der Shell Chemical), Vinylpropionat, Vinylpivalat, etc.

Unter den obigen Beispielen für andere polymerisierbare Vinylmonomere führen die Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure bei ihrem Einsatz zu verbesserter Härbarkeit.

Die Monomeren zur Herstellung des Vinylcopolymeren, das in der Harzmasse der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll, werden in den folgenden Mengen verwendet. Wenn das Copolymere aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist, d. h. aus Polysiloxan-Macromonomerem und alicyclischem Epoxy-enthaltendem Vinylmonomerem, werden 0,01 bis 98 Gew.-% des ersteren und 99,99 bis 2 Gew.-% des letzteren, vorzugsweise 0,1 bis 80 Gew.-% des ersteren und 99,9 bis 20 Gew.-% des letzteren, verwendet. Wenn die Menge an eingesetztem Polysiloxan-Macromonomer kleiner als der obige Bereich ist, kann dies zu einer verminderten Härbarkeit führen, während Mengen, die den obigen Bereich übersteigen, unerwünscht sind, weil das gehärtete Produkt dann schlechtere Eigenschaften zeigt und zum Schrumpfen tendiert.

Wenn weiterhin andere polymerisierbare Vinylmonomere zusätzlich zu den zwei obigen Typen von Monomeren eingesetzt werden, werden 0,01 bis 80 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren, 1 bis 90 Gew.-% des alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren und bis zu 98,99 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomere eingesetzt. Noch bevorzugter ist die Verwendung von 0,1 bis 60 Gew.-% Polysiloxan-Macromonomer, 3 bis 60 Gew.-% vom alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren und 10 bis 96,9 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomere. Es ist unerwünscht, das Macromonomere und das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere in Mengen außerhalb der obigen Bereiche einzusetzen, wobei die Gründe dafür dieselben wie oben sind.

In der erfindungsgemäßen Harzmasse kann das alicyclische Epoxy-enthaltende Vinylmonomere teilweise durch ein Vinylmonomeres ersetzt werden, das durch die Formel (XVIII)



dargestellt wird, in welcher R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> wie oben definiert sind. Das Vinylmonomere der Formel (XVIII) kann in einer Menge von bis zu ungefähr 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu ungefähr 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an alicyclischem Epoxy-enthaltendem Vinylmonomerem und Vinylmonomerem der Formel (XVIII), eingesetzt werden.

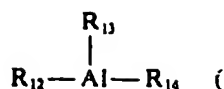
Das Copolymere kann durch dasselbe Verfahren und unter denselben Bedingungen hergestellt werden, die gewöhnlich für die Herstellung acrylischer und Vinyl-Harze verwendet werden. Zum Beispiel kann das Copolymere hergestellt werden durch Auflösen oder Dispergieren der Monomerkomponenten in einem organischen Lösungsmittel und Erhitzen der Lösung oder Dispersion auf eine Temperatur von ungefähr 60 bis 180°C unter Rühren in Anwesenheit eines radikalischen Polymerisationsinitiators. Die Reaktion wird normalerweise ungefähr 1 Stunde bis ungefähr 10 Stunden lang durchgeführt. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind diejenigen, die bereits oben angegeben wurden, einschließlich der alkoholischen Lösungsmittel, Etherlösungsmittel, Esterlösungsmittel, Kohlenwasserstofflösungsmittel u. dgl. Wenn ein Kohlenwasserstofflösungsmittel verwendet wird, wird es angesichts der Löslichkeit vorzugsweise in Kombination mit anderen Lösungsmitteln verwendet. Der radikalische Polymerisationsinitiator kann irgendeiner der normalerweise verwendeten sein. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzoylperoxid, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und ähnliche Peroxide, Azoisobutyronitril, Azobisdimethylvaleronitril und ähnliche Azoverbindungen.

Vorzugsweise weist das Vinylcopolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 3000 bis ungefähr 200 000, noch bevorzugter ungefähr 10 000 bis ungefähr 80 000, auf.

Die vorliegende Harzmasse umfaßt das aus dem oben erwähnten Polysiloxan-Macromonomeren und dem alicyclischen Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren als dessen monomeren Bestandteilen hergestellte Vinylcopolymere und eine 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder eine 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung, die als vernetzendes Härtungsmittel dient.

Die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung ist vorzugsweise eine solche, die erhalten wurde durch Behandlung einer Organoaluminiumverbindung mit einem Chelatisierungsmittel. Geeignete Organoaluminiumverbindungen sind Verbindungen, die durch die folgende Formel dargestellt werden:





in welcher  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  jeweils Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkenyl oder Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei wenigstens eine der Gruppen  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  Alkoxy oder Alkoxyalkoxy ist. Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen für die Organoaluminiumverbindungen sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, n-Pentoxy, Isoamyl, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy und dgl. Beispiele für Alkoxyalkoxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Methoxymethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxybutoxy, Butoxypentoxy und dgl. Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Amyl und dgl. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Toluyl und dgl. Beispiele für Alkenylgruppen sind Vinyl, Allyl und dgl. Beispiele für Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind  $\gamma$ -Mercaptopropyl, Aminoethyl, Aminopropyl, Aminobutyl und dgl.

Beispiele für bevorzugte Organoaluminiumverbindungen sind Aluminiumisopropylat, Aluminium-sec-butylat, Aluminium-tert-butylat und dgl.

Beispiele für geeignete Chelatisierungsmittel, die mit solchen Organoaluminiumverbindungen umgesetzt werden sollen, sind niedere Alkanolamine (wie z. B. Triethanolamin, Diethanolamin und Dimethylaminoethanol), Acetoacetate (wie z. B. Methylacetoacetat und Ethylacetoacetat), Diketonalkohole (wie z. B. Diacetonalkohol), Diketone (wie z. B. Acetylaceton), Glykole (wie z. B. Ethylenglykol und Octylenglykol), Hydroxycarbonsäuren (wie z. B. Milchsäure und Weinsäure), Dicarbonsäuren und Ester derselben (wie z. B. Maleinsäure und Ethylmalonat), Salicylsäure, Catechol, Pyrogallol usw. Unter diesen Beispielen werden die niederen Alkanolamine, Hydroxycarbonsäuren und Diketone bevorzugt.

Die Organoaluminium-Chelatverbindung, die mit Vorteil in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine Verbindung, in der weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen direkt an das Aluminiumatom gebunden sind. Wenn die Aluminiumchelate-Verbindung direkt an das Aluminiumatom gebundene Hydroxy- oder Alkoxygruppen aufweist, hat die Harzmasse, die die Chelatverbindung enthält, eine geringe Lagerstabilität und liefert Beschichtungen, die nach der Härtung eine schlechte Oberflächenglätte aufweisen.

Beispiele für bevorzugte 6fachkoordinierte Organoaluminium-Chelatverbindungen sind

Aluminiumtris(ethylacetoacetat),

Tris(trifluoracetylacetonato)aluminium,

Tris(hexafluoracetylacetonato)aluminium,

Tris(ethylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(iso-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-butylacetoacetato)aluminium,

Tris(salicylaldehydato)aluminium,

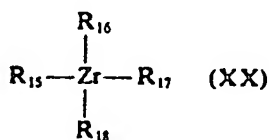
Tris(2-ethoxycarbonylphenolat)aluminium,

Tris(acetylacetonato)aluminium,

Tris(ethylacetonato)aluminium und dgl.

Diese Verbindungen können teilweise kondensiert sein.

Geeignete 8fach koordinierte Organo-Zirkon-Chelatverbindungen sind diejenigen, die hergestellt werden durch Behandlung von Organozirkoniumverbindungen mit einem Chelatisierungsmittel. Geeignete Organozirkoniumverbindungen sind Verbindungen, die durch die folgende Formel



dargestellt werden, in welcher  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  und  $R_{18}$  jeweils Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkenyl oder eine Mercapto- oder Amino-substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei wenigstens zwei der Gruppen  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  und  $R_{18}$  Alkoxy- und/oder Alkoxyalkoxygruppen sind.

Beispiele für Gruppen, die durch  $R_{15}$  bis  $R_{18}$  repräsentiert werden, sind dieselben wie jene, die oben für die Gruppen  $R_{12}$  bis  $R_{14}$  der Organoaluminiumverbindungen als Beispiele angegeben wurden.

Beispiele für bevorzugte Organo-Zirkonium-Verbindungen sind Tetramethylzirkonat, Tetraethylzirkonat, Tetraisopropylzirkonat, Tetra-n-butylzirkonat, Tetraisobutylzirkonat und Tetra-tert-butylzirkonat.

Geeignete Chelatisierungsmittel, die mit solchen Organo-Zirkon-Verbindungen umgesetzt werden sollen, sind diejenigen, die bereits als Beispiele bei den Aluminiumverbindungen angegeben wurden.

Die Organo-Zirkon-Chelatverbindung, die mit Vorteil in der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, ist eine Verbindung, in der weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen direkt an das Zirkoniumatom gebunden sind. Wenn die Zirkon-Chelatverbindung Hydroxy- oder Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Zirkoniumatom gebunden sind, dann weist die Harzmasse, die die Verbindungen enthält, eine verschlechterte Lagerstabilität auf und ergibt nach der Härtung eine schlechte Glätte, so daß die Verbindung nicht wünschenswert ist.

Beispiele für bevorzugt 8fach koordinierte Organo-Zirkonium-Chelatverbindungen sind Tetrakis(oxalsäure)zirkon, Tetrakis(acetylaceton)zirkon, Tetrakis(n-propylacetoacetato)zirkon, Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon und Tetrakis(salicylaldehydato)zirkon.

Derartige Verbindungen können auch teilweise koordiniert sein.

Die vorliegende Harzmasse umfaßt die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder 8fach koordinierte Organo-Zirkon-Chelatverbindung, die als vernetzendes Härtungsmittel dient, in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, pro 100 Gew.-% Teile des Copolymeren. Wenn die Menge des vernetzenden Härtungsmittels geringer ist als der obige Bereich, dann neigt die Harzmasse zu einer geringeren vernetzenden Härbarkeit, während bei Mengen, die den obigen Bereich überschreiten, ein Teil des Mittels im gehärteten Produkt verbleibt, was zu einer geringeren Wasserbeständigkeit führt und deshalb unerwünscht ist.

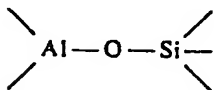
Es ist möglich, gegebenenfalls in die vorliegende Harzmasse ein Epoxy-enthaltendes Harz, wie z. B. ein handelsübliches Bisphenol A-Epichlorhydrin-Harz, oder ein Hydroxyl-enthaltendes Harz (wie z. B. Styrol-Allylalkohol-Copolymer) einzuverleiben. Vorzugsweise werden diese Harze in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse, eingesetzt.

Die vorliegende Harzmasse kann in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel, wie auf Vorrat oder unmittelbar vor der Verwendung hergestellt, eingesetzt werden. Obwohl dies nicht beschränkend aufzufassen ist, sind angesichts der Härtungsgeschwindigkeit der Masse bevorzugte organische Lösungsmittel jene mit einem Siedepunkt bis ungefähr 150°C. Beispiele für bevorzugte organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Toluol und Xylol, Ketonlösungsmittel, wie z. B. Methylethylketon und Methylisobutylketon, Esterlösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat und Butylacetat, Etherlösungsmittel, wie z. B. Dioxan und Ethylenglykoldiethylether, alkoholische Lösungsmittel, wie z. B. Butanol und Propanol. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in einer geeigneten Kombination verwendet werden. Wenn alkoholische Lösungsmittel verwendet werden, ist es angesichts der Löslichkeit des Harzes wünschenswert, diese Lösungsmittel zusammen mit anderen Lösungsmitteln zu verwenden. Der Harzgehalt in der Harzlösung liegt im allgemeinen bei ungefähr 10 bis ungefähr 70 Gew.-%, obwohl dieser Gehalt unter Berücksichtigung der beabsichtigten Verwendung variabel ist.

Das Verfahren zum Auftragen der vorliegenden Harzmasse ist nicht besonders beschränkt, sondern kann jedes übliche Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühbeschichtung, Walzenbeschichtung und Bürstenbeschichtung, sein.

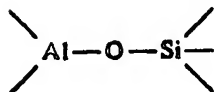
Die erfindungsgemäße Harzmasse kann leicht durch Vernetzung bei niedriger Temperatur bis zu 100°C gehärtet werden. Zum Beispiel kann die Masse bei Raumtemperatur ohne jedes Erhitzen normalerweise in ungefähr 8 Stunden bis ungefähr 7 Tagen voll ausgehärtet werden. Beim Erhitzen auf ungefähr 40 bis ungefähr 100°C kann die Masse in ungefähr 5 Minuten bis ungefähr 3 Stunden vollständig ausgehärtet werden.

Die Härtungsreaktion der vorliegenden Masse beginnt mit der Verdampfung des Lösungsmittels und es wird angenommen, daß sie nach Art einer Kettenreaktion aufgrund der Verdampfung des Chelatisierungsmittels aus dem Vernetzungsmittel fortschreitet. Wahrscheinlich führt das Vernetzungsmittel zu folgendem Reaktionsmechanismus. Wenn z. B. eine Organoaluminium-Chelatverbindung als vernetzendes Härtungsmittel eingesetzt wird, folgt auf die Verdampfung des Chelatisierungsmittels die Reaktion der Organoaluminiumverbindung mit der Silanolgruppe, die sich vom Polysiloxan-Macromonomer ableitet, um in der ersten Stufe die Bindung

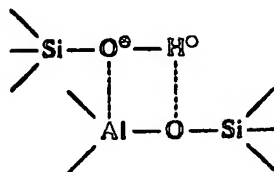


zu bilden.

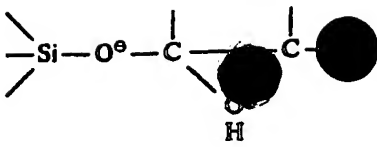
Anschließend daran wird in der zweiten Stufe eine Koordinationsbindung zwischen Silanol und



in der folgenden Form



gebildet, wodurch das Silanol polarisiert wird. Das polarisierte Silanol reagiert mit einer Epoxygruppe, wobei es ein Oxoniumsalz bildet, das durch die folgende Formel



dargestellt wird. Anschließend erfolgt die ionische Polymerisation von Epoxygruppen und die Additionsreaktion derselben mit Hydroxygruppen.

Im Falle der vorliegenden Harzmasse enthält das Vinylcopolymer, die Harzkomponente der Harzmasse, Silanolgruppen, die vom Polysiloxan-Macromonomeren stammen, Epoxygruppen, die vom alicyclischen, Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren abgeleitet sind, und andere funktionelle Gruppen. Demgemäß treten neben der wie oben angegebenen, katalytisch durch das vernetzende Härtungsmittel bewirkten Vernetzungsreaktion wahrscheinlich gleichzeitig verschiedene Härtungsreaktionen, die im folgenden angegeben sind, auf.

- (A) Kondensation der Silanolgruppen,
- (B) Kondensation von Silanolgruppen mit Hydroxygruppen aus Epoxygruppen,
- (C) Addition von Silanolgruppen an Epoxygruppen,
- (D) Addition von Hydroxylgruppen an Epoxygruppen,
- (E) Ionische Polymerisation von Epoxygruppen.

Da diese Härtungsreaktionen gleichzeitig stattfinden, kann die Harzmasse fast zur selben Zeit an der Oberfläche und im Inneren gehärtet werden. Dies verringert den Unterschied im Härungsgrad zwischen der Oberfläche und dem Inneren des gehärteten Produkts, das deshalb eine ausreichende Härte zeigt und praktisch nicht schrumpft.

Wenn das Polysiloxan-Macromonomere in der vorliegenden Masse Alkoxygruppen enthält, die Alkoxysilangruppen bilden, muß die Masse hydrolysiert werden, um Silanolgruppen zu bilden. Diese Hydrolysereaktion findet in zufriedenstellender Weise in Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser, z. B. der Luftfeuchtigkeit, statt. Die Hydrolysereaktion schreitet zwar im Inneren der Masse nicht ohne weiteres fort und falls das Macromonomere keine Silanolgruppen enthält, ist es schwierig, im Inneren der Masse eine Härtungsreaktion zu bewirken, an der die Silanolgruppen teilnehmen, aber der innere Teil kann vollständig durch die Reaktion gehärtet werden, an der Epoxygruppen beteiligt sind.

Die erfindungsgemäße Harzmasse zeigt die folgenden herausragenden Eigenschaften.

- (1) Die Masse kann durch Vernetzen bei niedrigen Temperaturen von bis zu 100°C leicht gehärtet werden. Wenn die Masse z. B. 30 Minuten bei 60°C gehärtet wird, liefert sie ein gehärtetes Produkt mit einer Gelfraktion von wenigstens 90%.
- (2) Die Härtungsreaktion erfordert kein Wasser oder schreitet in Anwesenheit einer kleinen Menge an Wasser, z. B. der Luftfeuchtigkeit, fort.
- (3) Die Harzmasse beginnt zu härten, wenn das Chelatisierungsmittel verdampft und kann deshalb in verschlossenen Behältern mit guter Stabilität gelagert werden.
- (4) Die Harzmasse ist frei von irgendwelchen Härtungsmitteln, wie z. B. Isocyanat, das hochtoxisch ist.
- (5) Die Kondensationsreaktion der Silanolgruppen, die ionische Polymerisationsreaktion der Epoxygruppen und andere Härtungsreaktionen treten gleichzeitig auf und folglich vermindern sie den Unterschied im Härungsgrad zwischen der Oberfläche und dem Inneren, was zu einem Wegfall der Schrumpfung führt und wodurch man die Harzmasse in zufriedenstellender Weise für die Herstellung von Beschichtung mit erhöhter Dicke verwenden kann.
- (6) Die Harzmasse liefert gehärtete Produkte mit ausgezeichneten Eigenschaften, insbesondere hoher Wetter- und Wasserfestigkeit, bedingt durch die verminderte Menge an durch Härtungsreaktion hervorgerufenen Nebenprodukten.
- (7) Bei der Harzmasse besteht eine geringe oder keine Wahrscheinlichkeit, daß sie bei der Härtung in der Oberflächenschicht ungehärtet bleibt; sie zeigt ausgezeichnete Eigenschaften bei der Mehrschichtenlackierung und der Überlackierung und liefert gehärtete Produkte, die bezüglich Haftung, Wärmebeständigkeit, Korrosion und Fleckenbildung, Wasserabstoßung usw. herausragende Eigenschaften zeigen. Wegen dieser ausgezeichneten Eigenschaften kann die vorliegende Harzmasse mit Vorteil zur Beschichtung von Kraftfahrzeugen, Behältern, außen verwendeten Baumaterialien, PCM (Vorbeschichtungsmetall; "precoat metal") usw. eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert.

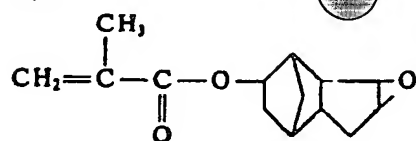
#### Beispiel 1 (nachgereicht)

Methyltrimethoxysilan	2720 g (20 Mol)
$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	256 g (1 Mol)
Entionisiertes Wasser	1134 g
0,6%ige Salzsäure	2 g
Hydrochinon	1 g

Die Mischung der obigen Verbindungen wurde bei 80°C 5 Stunden umgesetzt und das resultierende Polysiloxan-Macromonomere wurde abgetrennt. Das Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 2000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe (polymerisierbare ungesättigte Bindung) und vier Hydroxylgruppen pro Molekül.

Das Macromonomere (300 g) wurde mit den folgenden Verbindungen gemischt:

Styrol



100 g

100 g

n-Butylacrylat

500 g

Azoisobutyronitril

20 g

Bei 120°C wurde die Mischung tropfenweise zu 1000 g Xylol gegeben und dann der Polymerisation unterworfen, um ein transparentes Copolymeres zu erhalten, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 20 000 aufwies.

Zu der Harzlösung (200 g, 50% Harzgehalt) wurden 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100 µm aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten lang eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion (Aceton- Extraktionsrückstand: Rückflußtemperatur, 4 Stunden) und betrug 93,5%.

#### Beispiel 2

Phenyltrisilanol

7800 g (50 Mol)

γ-Acryloxypropyltrisilanol

200 g (1 Mol)

Toluol

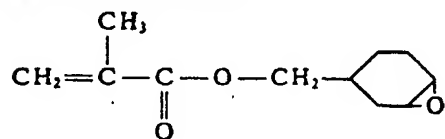
4500 g

Die Mischung dieser Verbindungen wurde 3 Stunden bei 117°C umgesetzt, gefolgt von der Dehydratisierung, um das resultierende Polysiloxan-Macromonomere abzutrennen. Dieses Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 7000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül.

Das Macromonomere (100 g) wurde mit den folgenden Verbindungen gemischt:

2-Hydroxyethylacrylat

100 g



200 g

2-Ethylhexylmethacrylat

600 g

Azoisobutyronitril

10 g

Die Mischung wurde tropfenweise zu 1000 g einer Butanol-Xylolmischung (Gewichtsverhältnis 1 : 1) von 120°C gegeben, um durch Polymerisation ein transparentes Copolymeres zu erhalten, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 40 000 aufwies.

Zu dieser Harzlösung (200 g, Harzgehalt 50%) wurden 0,3 g Tetrakis(acetylaceton)zirkon gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100 µm aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 92,6%.

#### Beispiel 3

Phenyltrimethoxysilan (48 Mol) wurde mit 2 Mol γ-Methacryloxyethyltriethoxysilan auf dieselbe Art und Weise wie im nachgereichten Beispiel 1 umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Macromonomere wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 5000 auf und besaß im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

Das Macromonomere (500 g) wurde mit den folgenden Verbindungen auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 14 g Azoisobutyronitril polymerisiert.

Styrol

70 g

Verbindungen der Formel (VII) (in welcher R<sub>9</sub> Methyl und R<sub>10</sub> Ethylen ist)

80 g

n-Butylacrylat

350 g

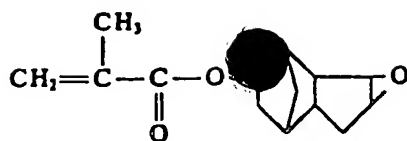
Das erhaltene Copolymeres wies ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von ungefähr 60 000 auf.

Zu der Harzlösung (200 g, Harzgehalt 50%) wurde 1,0 g Aluminiumtris(acetylaceton) gegeben, und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100 µm aufgetragen und bei 60°C 30 Minuten eingebrannt.

Nach der Härtung war die Beschichtung transparent und zeigte keine Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 93,1%.

#### Vergleichsbeispiel 1

Eine Lösung des Copolymeren wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Verbin-



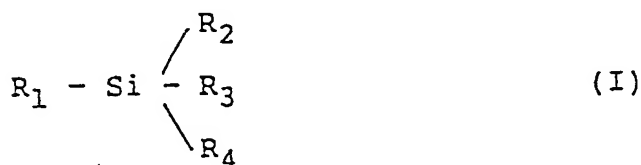
10 die in Beispiel 1 eingesetzt wurde, durch Glycidylacrylat ersetzt wurde. Zu dieser Harzlösung (200 g) wurden 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100 µm aufgetragen und bei 100°C 30 Minuten eingebrannt. Nach der Härtung war die Beschichtung transparent, aber zeigte eine gewisse Schrumpfung. Die Gelfraktion betrug 60,1%.

### Vergleichsbeispiel 2

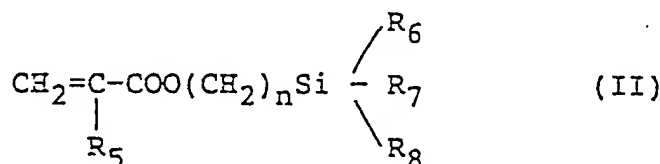
15 Eine Lösung des Vinylcopolymeren wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß 300 g des Macromonomeren von Beispiel 1 durch 300 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan ersetzt wurden. Zu dieser Harzlösung (200 g) wurden 3 g Aluminiumtris(ethylacetoacetat) gegeben und die Mischung wurde auf eine Glasplatte in einer Dicke von 100 µm aufgetragen und bei 100°C 30 Minuten eingebrannt. Nach der Härtung war die Beschichtung zwar transparent, zeigte aber Schrumpfung.

### Patentansprüche

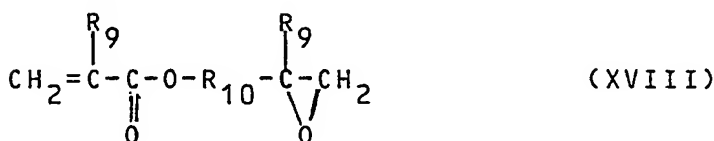
- 25 1. Bei niedrigen Temperaturen von bis zu 100°C härtbare Siliconharzmasse, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus (a) einem Vinylcopolymer, hergestellt aus einem Polysiloxan-Macromonomer, einem Epoxy-enthaltenden Vinylmonomer und gegebenenfalls anderen polymerisierbaren Vinylmonomeren, wobei das Polysiloxan-Macromonomer hergestellt wurde durch Umsetzung von 70 bis 99 Mol-% einer Verbindung (A), dargestellt durch die Formel



35 in welcher R<sub>1</sub> eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> jeweils für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxy stehen, mit 30 bis 1 Mol-% einer Verbindung (B), dargestellt durch die Formel



40 in welcher R<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom oder Methyl repräsentiert, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> jeweils für Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> Hydroxy oder Alkoxy ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei das Polysiloxan-Macromonomer pro Molekül wenigstens zwei an Silicium gebundene funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxy und Alkoxy, und ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 100 000 aufweist, und das Epoxy-enthaltende Vinylmonomer eine α,β-ungesättigte polymerisierbare Bindung in Konjugation zu einer Carbonylgruppe aufweist, an welche ein Rest gebunden ist, der eine endständige diacyclische Epoxygruppe trägt; wobei das Epoxy-enthaltende Vinylmonomere teilweise durch ein Vinylmonomeres ersetzt werden kann, das durch die Formel (XVIII)

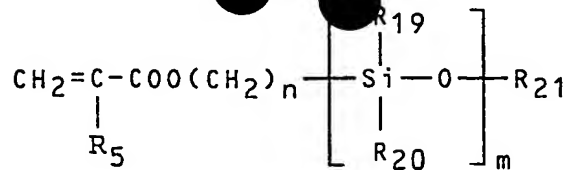


45 dargestellt wird, in welcher R<sub>9</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R<sub>10</sub> für eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; und  
50 (b) einer 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder einer 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung; und  
55 gegebenenfalls einem Epoxy-enthaltenden Harz oder einem Hydroxyl-enthaltenden Harz sowie organischen

Lösungsmitteln besteht;

mit der Maßgabe, daß Polysiloxan-Macromonomer kein solches mit

lgenden Formel ist:



in welcher  $\text{R}_5$  und  $n$  wie oben definiert sind,  $\text{R}_{19}$  und  $\text{R}_{20}$  gleiche oder verschiedene Reste sind und jeweils Phenyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}_{21}$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen repräsentiert und  $m$  eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist.

2. Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe von Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol und Methyltrisilanol ist.

3. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

$\gamma$ -Acryloxyethyltriethoxysilan,

$\gamma$ -Methacryloxyethyltriethoxysilan,

$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,

$\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan,

$\gamma$ -Acryloxypropyltrimethoxysilan,

$\gamma$ -Methacryloxybutyltriethoxysilan,

$\gamma$ -Acryloxypropyltrisilanol ist.

4. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Macromonomer pro Molekül durchschnittlich 0,9 bis 1,9 polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweist.

5. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymere hergestellt wurde aus 0,01 bis 98 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren und 99,99 bis 2 Gew.-% des Epoxy-enthaltenden Vinylmonomeren.

6. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymere hergestellt wurde aus 0,01 bis 80 Gew.-% des Polysiloxan-Macromonomeren, 1 bis 90 Gew.-% des Epoxyenthaltenden Vinylmonomeren und bis zu 98,99 Gew.-% anderer polymerisierbarer Vinylmonomeren.

7. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 3000 bis 200 000 aufweist.

8. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcopolymere ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10 000 bis 80 000 aufweist.

9. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Aluminiumatom gebunden sind.

10. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung weder Hydroxy- noch Alkoxygruppen aufweist, die direkt an das Zirkonatom gebunden sind.

11. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die 6fach koordinierte Organoaluminium-Chelatverbindung wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

Aluminiumtris(ethylacetoacetat),

Tris(trifluoracetylacetonato)aluminium,

Tris(hexafluoracetylacetonato)aluminium,

Tris(ethylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(iso-propylacetoacetato)aluminium,

Tris(n-butylacetoacetato)aluminium,

Tris(salicylaldehydato)aluminium,

Tris(2-ethoxycarbonylphenolat)aluminium,

Tris(acetylacetonato)aluminium und

Tris(ethylacetonato)aluminium, ist.

12. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die 8fach koordinierte Organozirkon-Chelatverbindung wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von

Tetrakis(oxalsäure)zirkon,

Tetrakis(acetylaceton)zirkon,

Tetrakis(n-propylacetoacetato)zirkon,

Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon und

Tetrakis(salicylaldehydato)zirkon, ist.

13. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt 0,01 bis 30 Gew.-Teile der 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung pro 100 Gew.-Teile des Vinylcopolymeren.

14. Harzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt 0,01 bis 15 Gew.-Teile der 6fach koordinierten Organoaluminium-Chelatverbindung und/oder der 8fach koordinierten Organozirkon-Chelatverbindung pro 100 Gew.-Teile des Vinylcopolymeren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65





- 21 Aktenzeichen: P 39 03 804.1-43  
22 Anmeldetag: 9. 2. 1989  
43 Offenlegungstag: 23. 8. 1990  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 13. 12. 2001

- 51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 175/06**  
C 09 D 5/02  
C 09 D 5/38  
C 09 D 17/00  
C 08 G 18/42  
C 08 G 63/20  
B 05 D 7/26  
// (C09D 175/06;  
161:28,167:00,133:04)  
C08L 75/06,C08G  
18/66,18/42,63/20,  
C09D 5/36

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- |   |   |
|---|---|
| <p>73 Patentinhaber:<br/>Bollig &amp; Kemper KG, 50827 Köln, DE</p> <p>74 Vertreter:<br/>Dunkelberg &amp; Stute, 50672 Köln</p> | <p>72 Erfinder:<br/>Hille, Hans-Dieter, 5060 Bergisch Gladbach, DE;<br/>Müller, Horst, 5000 Köln, DE</p> <p>55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht<br/>gezogene Druckschriften:<br/>DE 35 45 618 A1</p> |
|---|---|

54 Wäßrige Lackdispersionen und deren Verwendung

- 57 Wäßrige Lackdispersionen, bestehend aus
- A. einem Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 40 als Filmbildner, erhalten durch Umsetzung eines Polyesters, wenigstens eines Diols und eines Diisocyanats,
- B. Pigmenten und
- C. weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- der zur Polyurethanharzherstellung eingesetzte Polyester ein Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen enthaltender Polyester ist,
- und dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion erhalten wird, indem man
- diesen Polyester (a) zusammen mit wenigstens einem Diol (b) und wenigstens einem Diisocyanat (c), gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöst, zu einem Hydroxyl-Endgruppen tragenden Zwischenprodukt umsetzt,
- anschließend dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat (d) aus einem Triisocyanat oder einem Diisocyanat(e) enthaltenden Triisocyanat umsetzt
- und das Polyurethanharz in die vorwiegend wäßrige Phase überführt.

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lackdispersionen auf Polyurethanbasis, die insbesondere als Basislack zur Herstellung von Mehrschichtigen Überzügen in der lackverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Lackierung harter Oberflächen, verwendet werden können.
- [0002] Mit Vorteil können die erfindungsgemäßen wäßrigen Lackdispersionen bei der Erstlackierung von Automobilkarosserien verwendet werden.
- [0003] In der lackverarbeitenden Industrie werden Mehrschichtlackierungen bevorzugt nach dem sogenannten "Base Coat Clear Coat"-Verfahren aufgebracht, d. h., es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (naß-in-naß-Verfahren) mit Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt.
- [0004] Speziell bei den Metalleffekt-Lacken führt das Zweischichtverfahren sowohl optisch als auch technologisch zu sehr hochwertigen Lackierungen.
- [0005] Allerdings muß der Basislack dazu eine Reihe von an sich gegensätzlichen Eigenschaften in sich vereinigen. In besonders hohem Maße trifft dies für wäßrige Basislacke zu, weil auf die besonderen physikalischen Eigenschaften des Lösemittels Wasser Rücksicht genommen werden muß.
- [0006] In der US-A-4 558 090 sind Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht von Mehrschichtüberzügen beschrieben, die aus einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes mit der Säurezahl 5 bis 70 bestehen. Diese wäßrige Polyurethandispersion, die neben dem Bindemittel Pigmente und übliche Zusatzstoffe sowie gegebenenfalls noch weitere Bindemittelkomponenten enthalten kann, wird hergestellt durch Umsetzung
- A. eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 mit
  - B. einem Diisocyanat und
  - C. einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eines zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist
- zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen, Überführung des aus A, B und C erhaltenen Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- D. Umsetzung der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.
- [0007] Die DE-OS 35 45 618 beschreibt Basis-Beschichtungszusammensetzungen, die als filmbildendes Material ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 enthalten, welches hergestellt worden ist, indem aus
- A. linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,
  - B. Diisocyanaten und
  - C. Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente C eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,
- ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit
- D. weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, nämlich einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol
- umgesetzt worden sind.
- [0008] Die wie vorstehend beschrieben hergestellten Polyurethanharz-Dispersionen stellen sehr gute Filmbildner dar. Sie sind jedoch nicht in der Lage, die für die Metalleffektbildung und Standsicherheit notwendigen rheologischen Eigenschaften zu erzeugen, ohne daß die in den Beispielen der US-A-4 558 090 verwendeten Verdickungsmittel auf Basis von Alkalisilikaten eingesetzt werden. Diese haben jedoch den Nachteil, daß aufgrund ihres stark basischen Charakters die Aluminiumteilchen zum Teil zersetzt werden, was zu Wasserstoffentwicklung führen kann.
- [0009] Außerdem wird die Schweißwasserbeständigkeit von Reparaturlackierungen bei niedrigen Einbrenntemperaturen stark beeinträchtigt.
- [0010] Weitere Nachteile dieser Polyurethanharze des Standes der Technik sind in deren Herstellungsverfahren zu sehen. Zunächst sind die zu verwendenden Verbindungen C, die neben zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen mindestens eine zur Anionenbindung befähigte Gruppe aufweisen, beispielsweise Dihydroxyalkyl(di)carbonsäuren, wegen ihrer chemischen Struktur in den verwendeten organischen Lösemitteln sehr schwer löslich. Man muß folglich mit inhomogenen Reaktionsmischungen umgehen, die erst bei fortschreitender Reaktion homogen werden. Weiterhin erfolgt die Kettenverlängerung mit den mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen, wie in der oben genannten DE-OS beschrieben, nur sehr langsam und ist dadurch mit einem großen zeitlichen Aufwand verbunden.
- [0011] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine neue wäßrige Lackdispersion mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.
- [0012] Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lackdispersionen, bestehend aus

- A. einem Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 40 als Filmbildner, erhalten durch Umsetzung eines Polyesters, wenigstens eines Diols und eines Diisocyanats,  
 B. Pigmenten und  
 C. weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß

- der zur Polyurethanharzherstellung eingesetzte Polyester ein Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen enthaltender Polyester ist,
- und dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion erhalten wird, indem man diesen Polyester (a) zusammen mit wenigstens einem Diol (b) und wenigstens einem Diisocyanat (c), gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöst, zu einem Hydroxyl-Endgruppen tragenden Zwischenprodukt umsetzt, anschließend dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat (d) umsetzt und das Polyurethanharz in die vorwiegend wäßrige Phase überführt.

[0013] Die als Komponente (a) im erfindungsgemäßen filmbildenden Polyurethanharz A eingesetzten Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen-enthaltenden Polyester werden grundsätzlich nach den dem Fachmann bekannten Regeln der Polyesterherstellung hergestellt. In diesem Zusammenhang wird auf Wagner, Sarx, Lackkunstharze, Karl Hanser-Verlag, 5. Auflage, Seiten 86-99 verwiesen.

[0014] Es ist jedoch notwendig, daß teilweise trifunktionelle Komponenten mitverwendet werden.

[0015] Als trifunktionelle Komponenten können Triole, Tricarbonsäuren, Dihydroxycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Dihydroxysulfonsäuren verwendet werden. Bevorzugt sind Tricarbonsäuren und Dihydroxymonocarbonsäuren.

[0016] Bei der Polyesterherstellung ist darauf zu achten, daß eine Endsäurezahl (SZ) erreicht wird, die sich nach folgender Formel errechnen läßt:

$$SZ = \frac{M_t \cdot 56100}{E - (E_{COOH} - M_t) \cdot 18}$$

$M_t$  = Mol trifunktionelle Komponente

$E_{COOH}$  = Äquivalente  $COOH$

$E$  = Einwaage (g)

[0017] Als trifunktionelle Veresterungskomponenten können beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trimellithsäure, Äpfelsäure, Aconitsäure, Bishydroxyethyltaurin und Dimethylolpropionsäure verwendet werden.

[0018] Ansonsten können alle für die Polyesterherstellung üblichen Rohstoffe verwendet werden, wie:

Ethylenglykol, Propylenglykol, -Butandiol, -Pentandiol, -Hexandiol, Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäuremononeopentylglykolester, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure sowie Tetra- und Hexahydrophthalsäure. Es können auch die Anhydride eingesetzt werden, soweit sie existieren.

[0019] Diese Polyester besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 300 bis 2000, eine Hydroxylzahl von 56 bis 374 und eine Säurezahl von 28 bis 187.

[0020] Als Komponente b, die für die Herstellung des Polyurethanharzes im erfindungsgemäßen Lack verwendet wird, kommen alle Diole in Betracht, wie sie aus der Polyurethanchemie hinreichend bekannt sind. Eine Übersicht hierzu gibt das Buch von K. Weigel, Polyurethanlacke 1966, Holz-Verlag, S. 91-129. Diese besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 62 bis 2000. Dazu gehören auch die Polyether wie Polypropylenglykol und Polybutandiol-1,4 sowie die Polyester, die durch ringöffnende Polymerisation von Lactonen zugänglich sind.

[0021] Als Komponente c, die für die Herstellung des Polyurethanharzes im erfindungsgemäßen Lack verwendet wird, sind grundsätzlich alle Diisocyanate verwendbar. Eine Übersicht hierzu gibt das oben erwähnte Buch von K. Weigel, S. 12-49. Bevorzugt sind jedoch die aliphatischen und cycloaliphatischen:

Hexamethyldiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,2,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan.

[0022] Die Herstellung des Hydroxylendgruppen tragenden Zwischenproduktes erfolgt durch die Verwendung der Hydroxylgruppen tragenden Komponenten in einem stöchiometrischen Überschuß.

[0023] Die Umsetzung wird bevorzugt in Lösemitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanaten inert sind und mindestens teilweise mit Wasser mischbar sind. Es ist vorteilhaft, solche Lösemittel zu verwenden, die auch gute Lösemittel für Polyurethane sind und die sich aus den wäßrigen Dispersionen gut entfernen lassen. Besonders gut geeignete Lösemittel sind Methyläthylketon, Aceton, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon.

[0024] Dabei werden die Komponenten a und b gegebenenfalls mit Lösemittel vorgelegt und anschließend wird das Diisocyanat c unter Rühren zugegeben. Mit der Geschwindigkeit der Zugabe kann die exotherme Reaktion sehr leicht kontrolliert werden. Bevorzugt wird die Temperatur zwischen 50 und 100°C gehalten, je nach Siedepunkt des verwendeten Lösemittels.

[0025] Selbstverständlich können auch die in der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren mitverwendet werden. Eine Übersicht hierzu gibt die oben erwähnte Übersicht von K. Weigel, ebenda, S. 130-136. Besonders bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

[0026] Die Mengen der Komponenten a und b werden bevorzugt so gewählt, daß die Äquivalente der Hydroxylgruppen von a und b 1 : 10 bis 1 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 2, betragen.

[0027] Vorzugsweise sollte das Verhältnis der Komponenten (a + b) zu c 1,03 bis 2,5, insbesondere 1,05 bis 1,5 betragen.

[0028] Die Kettenverlängerung setzt sich aus der Umsetzung des Hydroxylgruppen enthaltenden Zwischenproduktes wird vorzugsweise mit einer Funktionalität über 2 durchgeführt. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden so gewählt, daß bei der Kettenverlängerung Verzweigungen entstehen, jedoch Vernetzungen vermieden werden. Als Polyisocyanate werden bevorzugt Triisocyanate verwendet, es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus Tri- und Diisocyanaten zu verwenden. Als Triisocyanate können die sich im Handel befindenden Trimerisierungsprodukte, die entweder über die Biuretbildung oder durch eine Isocyanurat-Ringstruktur aufgebaut werden, eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus Triisocyanaten und Diisocyanaten herzustellen, indem in vorgelegtes Diisocyanat ein Unterschuß von wasserfreiem Triol eingetragen wird.

[0029] Das Kettenverlängerte Vorprodukt wird in die wäßrige Phase überführt, indem zunächst durch Neutralisation mit einer wasserlöslichen Base die Säuregruppen in Anionen umgewandelt werden. Als wasserlösliche Basen werden bevorzugt flüchtige Amine verwendet. Eine Übersicht hierzu gibt das österreichische Patent Nr. 180 407. Besonders bevorzugt sind tertiäre, Hydroxylgruppen-haltige, flüchtige Amine. Es ist vorteilhaft, das Neutralisationsmittel als wäßrige Lösung zuzugeben. Danach wird unter gutem Rühren Wasser zugegeben. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 6,5 bis 8,5 wird das organische Lösemittel durch Destillation im Vakuum entfernt.

[0030] Die so erhaltenen wäßrigen Dispersionen stellen das filmbildende Material der erfindungsgemäßen Lackdispersionen dar. Es kann jedoch vorteilhaft sein, andere filmbildende Materialien anteilig mitzuverwenden, um gezielt bestimmte Eigenschaften zu erreichen. Dazu eignen sich Melaminharze, Polyesterharze und Acrylharze.

[0031] Als Vernetzer können außer Melaminharzen auch blockierte Polyisocyanate verwendet werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen Lackdispersionen sind sehr gut geeignet zur Einarbeitung von Effektpigmenten, wie z. B. Metallpulvern, insbesondere aus Aluminium, und/oder Perlglanzpigmenten. Außerdem können die erfindungsgemäßen Lackdispersionen Farbpigmente und/oder Farbstoffe enthalten.

[0033] Die erfindungsgemäßen Lackdispersionen können gegebenenfalls auch organische Lösemittel in Mengen von 0 bis 20% enthalten.

[0034] Außerdem können sie übliche Zusätze wie Netzmittel, Stabilisatoren, Entschäumer, Katalysatoren, Verlaufs- und Verdickungsmittel sowie Dispergierhilfen enthalten.

[0035] Die Härtung der erfindungsgemäßen Lackdispersionen, insbesondere aber der Basislacke, erfolgt wie üblich zusammen mit dem nachfolgend aufgetragenen Klarlack. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlack (Hydroxyacrylat/Polyisocyanat) werden bei niedrigen Temperaturen gute Eigenschaften erzielt wie Haftung, Steinschlag- und Wasserbeständigkeit. Insbesondere zeigen die so erhaltenen Basislackanstrichfilme eine geringere Quellung als Basislackanstrichfilme nach der DE-OS 35 45 618 und der US-A-4 558 090. Die Schichtdicken liegen bevorzugt bei 10 bis 25 µm Trockenfilmdicke für die Basislackschicht von 30 bis 60 µm für die Klarlackschicht. Als Klarlacke sind grundsätzlich alle bekannten transparent auf trocknenden Überzugsmittel geeignet.

[0036] In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Mengenangaben sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die Viskosität wurde nach DIN 53211 mit einer 4 mm-Düse bei 20°C bestimmt.

#### Bezugsbeispiel 1 (Polyester A)

[0037] In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgerüstet ist, werden 416 Teile Neopentylglykol, 268 Teile Dimethylolpropionsäure und 584 Teile Adipinsäure zum Schmelzen gebracht und anschließend unter Rühren so erhitzt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet.

[0038] Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte dabei nicht mehr als 220°C erreichen. Es wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 100 erreicht ist.

[0039] Die Viskosität beträgt, 75%ig in Methylethylketon, 40 sec, gemessen im 4 mm Becher.

#### Bezugsbeispiel 2 (Polyester B)

[0040] In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 1416 Teile Hexandiol-1,6 zusammen mit 1680 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht. Anschließend werden unter Rühren 498 Teile Isophthalsäure zugegeben und die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet.

[0041] Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 576 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und bei 170°C weiter verestert, bis eine Säurezahl von 44 erreicht ist.

[0042] Nach Abkühlen auf 80°C wird mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 85% verdünnt. Die Viskosität beträgt 78 sec, auf einen Festkörpergehalt von 60% verdünnt mit Butylglykol, gemessen im 4 mm Becher.

#### Bezugsbeispiel 3 (Polyester C)

[0043] In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 208 Teile Neopentylglykol, 236 Teile Hexandiol-1,6 zusammen mit 292 Teilen Adipinsäure und 280 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht und anschließend unter Rühren die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet.

[0044] Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 96 Teile Trimellithsäureanhydrid hinzugefügt und bei 170°C weiter verestert, bis eine Säurezahl von 29 erreicht ist.

[0045] Die Viskosität beträgt 75%ig in Methylethylketon 41 sec, gemessen im 4 mm Becher.



Bezugsbeispiel 4 (Polyester D)



[0046] In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 832 Teile Neopentylglykol zusammen mit 2240 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht. Anschließend wird die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 384 Teile Trimellithsäureanhydrid hinzugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 36 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 80°C wird mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 80% verdünnt. Die Viskosität beträgt, im Verhältnis 1 : 1 mit Butylglykol gemischt, 22 sec, gemessen im 4 mm Becher.

#### Herstellung eines Kettenverlängerers

[0047] In einem Vierhalskolben mit aufgesetztem Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 917 Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan zusammen mit 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Zu dieser Mischung werden bei 40°C 10 Portionen zu 9,38 Teilen Trimethylolpropan zugegeben, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 65°C nicht überschreitet.

[0048] Ab der 5. Portion wird begonnen, mit wasserfreiem Methylethylketon zu verdünnen, so daß am Ende ein Festkörpergehalt von 50% erreicht wird. Der NCO-Gehalt beträgt 9,98%. Man erhält eine bei Raumtemperatur gallertartige Masse, die bei etwa 50°C fließfähig wird.

#### Beispiel 1

[0049] In einem Vierhalskolben mit aufgesetztem Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 169 Teile Polyester A zusammen mit 177 Teilen Hexandiol-1,6 und 453 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat auf 40°C erwärmt. Anschließend werden innerhalb einer halben Stunde 333 Teile Isophorondiisocyanat zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 62°C. Nach beendeter Zugabe wird auf 79°C gehalten bis alles Isocyanat abgereagert hat.

[0050] Die Viskosität beträgt 19 sec.

[0051] Jetzt werden nacheinander 564 Teile Methylethylketon, 0,3 Teile Dibutylzinndilaurat und 40 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 90%ig, NCO-Gehalt 19,23%) hinzugegeben.

[0052] Es wird bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2, mit Butylglykol verdünnt, 26 sec beträgt.

[0053] Dann läßt man eine Mischung aus 11 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 830 Teilen deionisiertem Wasser zulaufen. Anschließend wird im Vakuum bei 50 bis 60°C das Methylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 32% und einem pH-Wert von 8,0. Die Viskosität beträgt 17 sec.

#### Beispiel 2

[0054] In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden die Ausgangsstoffe von Beispiel 1 umgesetzt, jedoch werden anstatt der 40 Teile Desmodur N 3390 77 Teile des oben beschriebenen Kettenverlängerers verwendet.

[0055] Es wird danach bei 79°C gerührt, bis die Viskosität, 1 : 2 mit Butylglykol verdünnt, 39 sec beträgt.

[0056] Es wird weiter verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 25% und eine Viskosität von 19 sec, gemessen im 4 mm Becher.

#### Beispiel 3

[0057] In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden 1824 Teile Polyester B zusammen mit 600 Teilen Hexandiol-1,6 915 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 2,7 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Rühren auf 40°C erwärmt. Anschließend werden unter Rühren 1356 Teile Isophorondiisocyanat innerhalb 2 h zugegeben, wobei die Temperatur auf 79°C steigt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird bei 79°C gehalten, bis alles Isocyanat abgereagert hat (ca. 4 h).

[0058] Daraufhin werden 4073 Teile wasserfreies Methylethylketon zugegeben und anschließend wird zusammen mit 453 Teilen des oben beschriebenen Kettenverlängerers solange bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2 in Butylglykol 36 sec beträgt, gemessen im 4 mm Becher.

[0059] Jetzt läßt man eine Mischung aus 108 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 8580 Teilen deionisiertem Wasser zulaufen. Anschließend wird im Vakuum bei 50–60°C das Methylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 8,0 und einer Viskosität von 36 sec.

#### Beispiel 4

[0060] In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden die Ausgangsstoffe von Beispiel 3 umgesetzt, jedoch werden anstelle des Kettenverlängerers 133 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 90%ig, NCO-Gehalt 19,23%) verwendet.

[0061] Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 7,95 und einer Viskosität von 33 sec.

## Beispiel 5

[0062] In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden 608 Teile Polyester C zusammen mit 35 Teilen Hexandiol-1,6, 518 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Rühren auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 133 Teile Isophorondiisocyanat zugegeben. Die Temperatur steigt danach innerhalb 20 min auf 63°C. Die Reaktionsmischung wird auf 79°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gerührt, bis alles Isocyanat abreagiert hat.

[0063] Nach Zugabe von 711 Teilen wasserfreiem Methylethylketon werden 317 Teile des Kettenverlängerers zugegeben und bei 79°C gerührt, bis eine Viskosität 1 : 2 in Butylglykol, von 44 sec erreicht ist, gemessen im 4 mm Becher.

[0064] Jetzt wird eine Mischung aus 22 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1967 Teilen Wasser zugegeben und anschließend das Methylethylketon bei 50–60°C im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 31%, einem pH-Wert von 8,25 und einer Viskosität von 34 sec.

## Beispiel 6

[0065] In einem Vierhalskolben wie in Beispiel 1 werden 462 Teile Polyester D zusammen mit 122 Teilen Hexandiol-1,6, 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat und 200 Teilen wasserfreiem Methylethylketon unter Rühren auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 283 Teile Isophorondiisocyanat innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 75°C. Die Reaktionsmischung wird auf 79°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur weiter gerührt, bis alles Isocyanat abreagiert hat.

[0066] Danach werden 732 Teile wasserfreies Methylethylketon, 0,5 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, 90%ig, NCO-Gehalt 19,23%) zugegeben und es wird solange bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2 in Butylglykol 45 sec beträgt, gemessen im 4 mm Becher. Jetzt wird eine Mischung aus 23 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1982 Teilen deionisiertem Wasser zulaufen gelassen.

[0067] Anschließend wird das Methylethylketon bei 50–60°C im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 8,35 und einer Viskosität von 47 sec, gemessen im 4 mm Becher.

## Vergleichsbeispiel I gemäß DE 35 45 618, Herstellung der Polyurethandispersion

[0068] In einer Apparatur wie in Beispiel 1 werden 102 Teile eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Isophthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614, zusammen mit 99 Teilen eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und 40 Teilen Dimethylolpropionsäure auf 100°C erhitzt und 1 h im Vakuum entwässert.

[0069] Bei 80°C werden 210 Teile 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben. Nach 16 h bei 80°C beträgt der Isocyanatgehalt 1,45%.

[0070] Jetzt werden 10 Teile Trimethylolpropan und anschließend 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 80°C werden 630 Teile Methylethylketon zugegeben und bei 80°C weitergerührt. Nach 17 h beträgt die Viskosität, gemessen im 4 mm Becher (Probe 2 : 3 verdünnt in N-Methylpyrrolidon) 61 sec.

[0071] Nach Zugabe einer Mischung aus 9 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1060 Teilen deionisiertem Wasser wird das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine milchige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 32%, einem pH-Wert von 7,3 und einer Viskosität von 26 sec, gemessen im 4 mm Becher.

## Anwendungsbeispiel

### Herstellung der Basislacke

#### 1. Aluminiumpigmente

[0072] Es wird eine handelsübliche Paste verwendet mit einem Aluminiumgehalt von 65% und einer mittleren Teilchengröße von 15 µm.

#### 2. Herstellung eines wasserlöslichen Polyesters (nicht erfindungsgemäße allgemeine Komponente von Basislacken)

[0073] In einem Vierhalskolben, wie bei Bezugsbeispiel 1 beschrieben, werden 472 Teile Hexandiol-1,6, 624 Teile Neopentylglykol und 1224 Teile Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester zum Schmelzen gebracht. Dann werden unter Rühren 1328 Teile Isophthalsäure hinzugegeben. Anschließend wird die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte 220°C nicht überschreiten. Es wird solange verestert, bis die Säurezahl kleiner als 5 beträgt. Nach Abkühlen auf 170°C werden 768 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 31 erreicht ist.

[0074] Nach Abkühlen auf 130°C wird mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 70% verdünnt. Die Viskosität beträgt 40%ig in Butylglykol 52 sec, gemessen im 4 mm Becher.

#### 3. Melaminharz

[0075] Es wird ein handelsübliches Melaminharz mit hohem Veretherungsgrad verwendet, 80%ig in Isobutanol.

#### 4. Verdicker

[0076] Als Verdicker wird ein auf Methacrylsäure basierendes Emulsionspolymerisat verwendet, das von der BASF

AG unter der Bezeichnung Latekoll D verkauft wird, und welches mit deionisiertem Wasser und N,N-Dimethylaminoethanol auf einen pH-Wert von 7,0 und einen Festkörpergehalt von 8% eingestellt wird.  
 [0077] Die Basislacke werden nach folgendem Grundrezept hergestellt.

Aluminiumpaste 65%ig	2,9	5
Butylglykol	2,9	
Wasserlösliches Polyester 70%ig	3,9	
Melaminharz 80%ig	3,4	
N,N-Dimethylaminoethanol 10%ig	0,9	
deionisiertes Wasser	4,6	10
Polyurethandispersion 25%ig nach Beispiel 1 bis 6	35,7	
deionisiertes Wasser	18,3	
Verdicker 8%ig	9,1	
deionisiertes Wasser	18,3	
	100,0	15

#### Vergleichsbeispiel II

[0078] Mit der Polyurethandispersion aus Vergleichsbeispiel I wird nach der Lehre der US-A-4,558,090 ein Basislack hergestellt. 20

#### Verdickungsmittel (Verdickungsmittel 2 des US-Patents)

[0079] Eine Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Silikates mit einem Festkörpergehalt von 3% wird hergestellt, indem das Silikat mit Hilfe eines Dissolvers in Wasser eingerührt wird. Nach Stehen über Nacht wird die Paste noch einmal für 10–15 min durchgerührt. 25

#### Herstellung des Basislackes (nach US-A-4,558,090)

[0080] Zu 25 Teilen des Verdickungsmittels werden unter Rühren 25 Teile der Polyurethandispersion zugegeben. 30

[0081] Dazu werden nacheinander unter Rühren 2 Teile Melaminharz, 5 Teile des Polyesters (70%ig in Butylglykol), 0,5 Teile einer 10%igen wäßrigen Lösung von N,N-Dimethylaminoethanol und 10 Teile der 1 : 1 in Butylglykol angelegten Aluminiumpigmentpaste. Nach 30-minütigem Rühren werden 32,5 Teile deionisierten Wassers zugegeben.

[0082] Alle Basislacke werden in üblicher Weise auf mit Zinkphosphatierung, Elektrotauchlack und Spritzgrund vorbehandeltes Blech mit einer druckluftzerstäubenden Spritzpistole so aufgetragen, daß in 2 Auftragsschichten eine Schichtdicke von 15 µm erreicht wird. Nach der Applikation werden die beschichteten Bleche 5 min bei 80°C getrocknet und in üblicher Weise mit einem handelsüblichen Acrylat/Melaminharz-Klarlack überschichtet und 30 min bei 130°C eingebrannt. Auf die so hergestellten Platten wird eine Reparaturlackierung aufgetragen, wobei die selben Basislacke verwendet werden, jedoch als Klarlack ein handelsüblicher 2-Komponenten-Klarlack auf Basis Polyhydroxyacrylat/Polyisocyanat verwendet wird. Einbrennbedingungen 45 min bei 80°C. 35 40

[0083] Die so hergestellten Platten werden nach dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur für 10 Tage in 32°C warmes Wasser gelegt. Anschließend werden die Lacke visuell beurteilt. Nach vierwöchiger Lagerung der Basislacke bei Raumtemperatur werden noch einmal Erstlackierungen hergestellt und im Vergleich zu den frischen Lackierungen visuell beurteilt. 45

[0084] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

50

55

60

65



# Tabelle

## Beispiel

	1	2	3	4	5	6	Vergleich I	Vergleich II
Metallic-Effekt *	+	+	+	+	+	+	+	++
frisch								
Metallic-Effekt *	+	+	+	+	+	+	grau	+
nach 4 Wochen								
Wasser-	sehr	geringe	praktisch	keine	sehr	keine	Quellung	starke
lagerung	geringe	Quellung	keine Ver-	Ver-	geringe	Ver-	Quellung	Quellung
10 Tage bei	Quellung		änderung	änderung	Quellung	änderung		Bläschen
32 °C								
Dauer der Ket-	7 h	9 h	9 h	7 h	7 h	7 h	17 h	-
tenverlängerung								
bei der Her-								
stellung der								
PUR-Dispersion								

\* visuelle Beurteilung: + : gut; ++ : sehr gut

## Patentansprüche

1. Wäßrige Lackdispersionen, bestehend aus

- einem Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 40 als Filmbildner, erhalten durch Umsetzung eines Polyesters, wenigstens eines Diols und eines Diisocyanats,
- Pigmenten und
- weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,

**dadurch gekennzeichnet, daß**

der zur Polyurethanharzherstellung eingesetzte Polyester ein Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen enthaltender Polyester ist,

und dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion erhalten wird, indem man diesen Polyester (a) zusammen mit wenigstens einem Diol (b) und wenigstens einem Diisocyanat (c), gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöst, zu einem Hydroxyl-Endgruppen tragenden Zwischenprodukt umsetzt, anschließend dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat (d) aus einem Triisocyanat oder einem Diisocyanat(e) enthaltenden Triisocyanat umsetzt und das Polyurethanharz in die vorwiegend wäßrige Phase überführt.

2. Lackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Herstellung des Polyurethanharzes eingesetzte Polyester ein Molekulargewicht von 300 bis 2000, eine Hydroxy-Zahl von 56 bis 374 und eine Säurezahl von 28 bis 187 aufweist.

3. Lackdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester erhalten wird durch Umsetzung mindestens einer Mono-, Di- oder Polycarbonsäure oder reaktiver Derivate dieser Säuren, mit einem oder mehreren Diolen oder Triolen, in Verbindung mit einer trifunktionellen Komponente, ausgewählt aus der aus Triolen, Tricarbonsäuren, Dihydroxycarbonsäuren, Hydroxydicarbonsäuren und Hydroxysulfonsäuren bestehenden Gruppe.

4. Lackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Polyurethanharz-Herstellung eingesetzte Diol ein Molekulargewicht von 62 bis 2000 besitzt.

5. Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge der Komponenten a) und b) so wählt, daß die Äquivalente der Hydroxylgruppen von a) und b) 1 : 10 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 2 betragen.

6. Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis der Komponenten (a + b) zu c so wählt, daß es 1,03 bis 2,05, vorzugsweise 1,05 bis 1,5 beträgt.

7. Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydroxylendgruppen enthaltende Zwischenprodukt erhält, indem man die Komponente c) zu einer, gegebenenfalls in einem Lösemittel verdünnten, Mischung der Komponenten a) und b) dosiert.

8. Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich weitere filmbildende Materialien, wie Melaminharze, Polyesterharze und/oder Acrylatharze enthält.

9. Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Pigmente Metallpulver, vorzugsweise Aluminiumpulver, Perlglanzpigmente, Farbpigmente oder Farbstoffe enthalten.

10. Verwendung der Lackdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Basislack zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen in der farbverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Lackierung harter Oberflächen.

11. Verwendung von Lackdispersionen nach Anspruch 10, insbesondere für Automobillackierungen, als Erstlackierung.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**